Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Verbindungen der Uransäure mit Schwefelsäure und mit Selensäure.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Erich Kasper.

Promotion: 12. Mai 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich, Erich Joseph Kasper, wurde am 13. August 1896 zu Königshütte O/S. als Sohn des Lehrers Karl Kasper und seiner Ehefrau Klara, geb. Gorzel geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Königshütte O/S. Im Mai 1915 bestand ich die Reifeprüfung, um als Kriegsfreiwilliger in das Heer einzutreten. Im Oktober 1917 wurde ich zum Leutnant der Reserve befördert. Im Februar 1919 wurde ich aus dem Heeresdienste entlassen und studierte von Ostern 1919 ab an der Universität Breslau Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Im Mai 1921 bestand ich das unorganische, im November 1921 das organische Verbandsexamen. — Von November 1921 ab war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Referent: Professor Dr. Jul. Meyer.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1923.

An Hand eines reichen Tatsachenmaterials haben Jul. Meyer und V. Stateczny [Z. anorg. Ch. **127.** 1. (1922.)] die Verbindungen der Chromsäure mit Schwefelsäure und mit Selensäure, sowie ihre Salze und die Verbindungen der Schwefelsäure mit Selensäure in die Heteropolysäuren einreihen können. Ich habe in meiner Arbeit untersucht, ob die Verbindungen des sechswertigen Urans mit Schwefelsäure und mit Selensäure sich ebenfalls in diesen Kreis eingliedern lassen. Die verwendete H_2SeO_4 war nach Jul. Meyer und H. Moldenhauer [Z. anorg. Ch. **116.** 193. (1922.)] hergestellt worden.

Die Verbindungen der Uransäure mit Selensäure sind schon von Sendtner [Ann. **195.** 325 (1879.)] untersucht worden, ohne daß es ihm gelang, genügenden Aufschluß zu bringen. Er war von $UO_2(OH)_2$ und verd. Selensäure ausgegangen und hatte Verbindungen von der Zusammensetzung $UO_2SeO_4 \cdot x\,H_2O$ und $UO_2SeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot 18\,H_2O$ als zähe gelbe Massen erhalten. Auch ein $UO_2SeO_4 \cdot 2\,H_2SeO_4 \cdot 12\,H_2O$ glaubte er in grüngelben Nadeln erhalten zu haben. Ich ging von Uranylnitrat und verd. Selensäure aus, engte die Lösungen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

im Vakuum ein, kristallisierte in der Kälte aus und konnte so die Säuren in genügender Reinheit erhalten.

Die Selensäure-Uransäuren sind gelb bis gelblichgrün gefärbt. Sie treten zumeist in sehr kleinen Kristallen von undeutlicher Struktur auf, die 3-Selensäure-2-Uransäure in langen feinen Nadeln. Mitunter wurden sie auch in sich fettig anfühlenden Schuppen erhalten. Sie sind stets etwas hygroskopisch. In Wasser und Alkohol sind sie sehr leicht, in Aether nicht löslich. Aus Alkohol können sie mittels Aetherüberschuß als schweres Oel gefällt werden. Durch Ueberführungsversuche konnte nachgewiesen werden, daß in verdünnten wässrigen Lösungen das Uran im Kation auftritt, daß dagegen in konzentrierter Lösung und somit auch in festem Zustande das Uran anionogen gebunden ist.

Dargestellt wurden die Selensäure-Uransäure $H_2[UO_3(SeO_4)]$ $2H_2O$, deren saures Kaliumsalz $KH[UO_3(SeO_4)]\,1H_2O$ als gelblich-braunes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten wurde. Auch das saure Ammoniumsalz $NH_4H[UO_3(SeO_4)]\,3H_2O$ bekam ich durch Einwirkung von trockenen NH_3 auf H_2 $[UO_3(SeO_4)]\,2H_2O$ unter Aether bei 0^0 als gelbe Mikrokristalle, die sich in Wasser nur schwer unter Abscheidung eines feinen Niederschlages lösen.

Ferner erhielt ich die 2-Selensäure-Uransäure: $H_6[UO_4$ $(SeO_4)_2]\,2H_2O$. Von Salzen wurden dargestellt: $K_2[UO_2$ $(SeO_4)_2]\,1H_2O$ als gelb gefärbtes amorphes Salz, das in Wasser leicht löslich ist, dann ein $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2]\,1H_2O$ von gelblich grüner Farbe in kleinen undeutlichen Kristallen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Daß in konz. Lösung das Uran im Anion auftritt, konnte an diesem Salz ebenfalls mittels eines Ueberführungsversuches festgestellt werden. Ferner wurde ein Salz $K_2H_4[UO_4(SeO_4)_2]\,3H_2O$, von gelber Farbe, mikrokristallin und in Wasser schwer löslich, erhalten.

Auch die 3-Selensäure-2-Uransäure $H_6[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3]$ $7H_2O$ war nach dem im Anfang erwähnten Verfahren in grünlich-gelben langen feinen Nadeln dargestellt worden. Ein Salz von der Zusammensetzung $K_2H_4[UO_2(UO_4)(SeO_4)_3]\,1H_2O$ wurde in kurzen gelben Stäbchen erhalten.

Das dem $2K_2SO_4 \cdot UO_2SO_4$ [Rimbach B. **37.** 342. (1904.)] entsprechende Selenat wurde als Natriumsalz erhalten. — $Na_4H_2[UO_3(SeO_4)_3]\,10H_2O$, hellgelbe Kristalle, in Wasser leicht löslich. — Weiterhin gelang die Darstellung eines $(NH_4)_2Na_4[UO_3(SeO_4)_3]\,10H_2O$ in gelben Kristallchen, die sich in Wasser schwer und nur unter Abscheidung eines feinen Niederschlages lösen. Der Versuch, die freie Säure $H_6[UO_3(SeO_4)_3] \times H_2O$ nach Drechsel [B. **26.** 1454. (1887.)] zu erhalten, gelang nicht.

Von der Untersuchung der Selensäure-Uransäuren und ihrer Salze schritt ich zur Darstellung von Schwefelsäure-Uransäuren. Die den drei erhaltenen Selensäure-Uransäuren entsprechenden Schwefelsäure-Uransäuren waren schon bekannt. An Salzen wurde erhalten: $KH_5[UO_4(SO_4)_2]$, Kristalle von schön grün fluoreszierender Farbe und in Wasser leicht löslich. Dann das $(NH_4)_4H_2[UO_4(SO_4)_2]\,3\,H_2O$ durch Behandlung von $H_6[UO_4(SO_4)_2] \times H_2O$ mit trockenem Ammoniak unter Aether. Gelbe Mikrokristalle, die sich in Wasser nur schwer unter Abscheidung eines Niederschlages lösen. — Während Rimbach ein $2\,K_2SO_4 \cdot UO_2SO_4$ erhalten hatte, gelang mir die Darstellung des entsprechenden wasserhaltigen Salzes $K_4H_2[UO_3(SO_4)_3]\,6\,H_2O$, indem ich überschüssiges Kaliumsulfat und Schwefelsäure-Uransäure $H_2[UO_3(SO_4)]\,2\,H_2O$ in Wasser löste, die Lösung einengte und dann auskristallisieren ließ. Es sind kurze Nadeln von grün fluoreszierenden Farbe, die in Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind. Auch hier wurde durch einen Ueberführungsversuch an einer konz. Lösung dieses Salzes die komplexe Bindung des Urans im Anion nachgewiesen. Das $K_4H_2[UO_3(SO_4)_3]\,6\,H_2O$ mit trockenem Ammoniak unter Aether behandelt, lieferte das $(NH_4)_2K_4[UO_3(SO_4)_3]$, Kriställchen von gelber Farbe, in Wasser nur unter Abscheidung eines Niederschlages löslich. Die freie Säure $H_6[UO_3(SO_4)_3] \times H_2O$ konnte nicht erhalten werden.

Die weiteren Untersuchungen beschäftigten sich mit der Frage, ob und welche anderen Säuren des Urans mit Schwefelsäure und mit Selensäure möglich sind. Die Versuche stützten sich auf die Eigenschaft der Unlöslichkeit der freien Säuren in Aether. Versuche mit abs. Aether zeitigten nur die 3-Selensäure-2-Uransäure oder die 3-Schwefelsäure-2-Uransäure. Versuche mit gew. Aether lieferten ein Salzgemisch. Weitere Mengen Wasser ließen die Hydrolyse bis zur Selensäure-Uransäure oder Schwefelsäure-Uransäure schreiten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich darin zusammenfassen, daß die Existenz höher komplexer Anionen wenig wahrscheinlich ist.

Am Schlusse der Arbeit versuchte ich, Salze obiger Säuren mit organischem Basen, mit Guanidin, Anilin, Pyridin, darzustellen. Die Versuche scheiterten sämtlich, wohl weil noch nicht die geeigneten Versuchsbedingungen gefunden waren.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.